

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

(11) 공개번호 특2001-0049398

C01B 31/02

(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호 10-2000-0028005

(22) 출원일자 2000년05월24일

(30) 우선권주장 1019990030696 1999년07월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인 일진나노텍 주식회사 최규술

서울 마포구 도화2동 50-1 일진빌딩이철진

전북 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004

(72) 발명자 이철진

전북 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004

유재은

서울특별시성북구정릉1동1015번지경남아파트106동1001호

(74) 대리인 이영필, 최홍수, 박영일

심사청구: 있음

(54) 저압 화학기상증착 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성방법

요약

저압 화학기상증착 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 기판상에 촉매 금속막을 형성한 후, 상기 촉매 금속막을 식각 가스로 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스가스를 공급하면서 저압 화학기상증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는저압 화학기상증착 장치의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

〈도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명〉

4: 석영 보트, 10: 반응 튜브, 11: 가스 밸브, 12: 가스 입구, 14: 배기구, 24: 저항 발열체, 32: 가스 밸브, 34: 로타리 펌프, 50: 기판, 52: 탄소나노튜브, 100: 저압 화학기상증착 장치.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 합성 방법에 관한 것으로, 특히 저압 화학기상증착(low pressure chemical vapor deposition: LP-CVD) 방법을 이용한 탄소나노튜브의 합성 방법에 관한 것이다.

탄소나노튜브는 그 직경이 보통 수 nm 정도로 극히 작고, 아스펙트비(aspect ratio)가 10 ~ 1000 정도인 극히 미세한 원통형의 재료이다. 탄소나노튜브에서 하나의 탄소 원자는 3개의 다른 탄소 원자와 결합되어 있고 육각형 벌집 무늬를 이룬다. 탄소나노튜브는 그 구조에 따라서 금속적인 도전성 또는 반도체적인 도전성을 나타낼 수 있는 재료로서, 여러가지 기술 분야에 폭넓게 응용될 수 있을 것으로 기대되는 물질이다.

근래, 탄소나노튜브를 대량 합성하기 위한 기술로서 여러가지 방법이 제안되었다. 그 중, 전기 방전법 또는 레이저 증착법은 탄소나노튜브의 합성 수율이 비교적 낮고, 합성되는 탄소나노튜브의 직경이나 길이를 조절하는 것이 어렵다. 또한, 합성 과정에서 탄소나노튜브의 생성과 함께 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 다량으로 생성된다. 따라서, 상기 방법들을 이용하는 경우에는 반드시 복잡한 정제 과정을 수반할 필요가 있다. 또한, 상기 방법들에 의하면 탄소나노튜브를 대면적에서 대량으로 성장시키는 것이 불가능하다.

탄소나노튜브를 합성하기 위한 다른 종래 기술로서 플라즈마 화학기상증착 방법 및 상압에서의 열 화학기상증착 방법이 제안되었다. 그러나, 이들 방법에서는 대면적에서 탄소나노튜브를 합성하는 경우에는 합성된 탄소나노튜브의 균일도를 일정하게 유지하기 어렵다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기한 종래 기술에서의 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 기관상에 수직으로 정렬된 고순도의 탄소나노튜브를 대량 합성할 수 있고, 탄소나노튜브의 직경 및 길이 조절을 용이하게 할 수 있는 탄소나노튜브의 합성 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 기관상에 촉매 금속막을 형성한 후, 상기 촉매 금속막을 식각 가스로 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성한다. 상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기관상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 저압 화학기상증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성한다.

상기 기관은 글라스, 알루미늄, 또는 실리콘으로 이루어지고, 상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어진다.

상기 촉매 금속막의 식각 단계에서는 상기 식각 가스로서 암모니아 가스 또는 수소 가스를 사용한다.

상기 촉매 미립자 형성을 위하여 상기 식각 가스를 저압에서 열 분해시키는 방법을 이용할 수 있다. 이때에는 상기 촉매 미립자 형성 단계는 700 ~ 1100°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르(Torr)의 압력하에서 행해진다.

또는, 상기 촉매 미립자 형성을 위하여 상기 식각 가스로부터 플라즈마를 발생시키는 방법을 이용할 수도 있다. 이때에는, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 350 ~ 600°C의 온도하에서 행해진다.

상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 500 ~ 1100°C의 온도 및 0.1 ~ 수 십 토르의 압력하에서 행해진다.

상기 탄소나노튜브의 합성 단계에서는 상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스를 사용한다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법은 상기 탄소나노튜브의 합성 단계와 인시튜(in-situ)로 행해지는 상기 탄소나노튜브의 정제 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 정제 단계는 500 ~ 1000°C의 온도에서 상기 탄소나노튜브에 암모니아 가스, 수소 가스 또는 산소 가스를 공급함으로써 행해진다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에 의하면, 저압 화학기상증착 방법에 의하여 대면적 기관상에서도 고품질의 탄소나노튜브를 균일하고 재현성 높게 합성하는 것이 가능하다. 따라서, 탄소나노튜브의 대량 합성시 본 발명에 따른 방법이 매우 효율적으로 이용될 수 있다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 탄소나노튜브를 합성하는 데 사용될 수 있는 저압 화학기상증착 장치(100)의 구성을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 1에 도시한 저압 화학기상증착 장치(100)는 석영으로 이루어지는 반응 튜브(10)를 포함한다. 상기 반응 튜브(10)의 가스 입구(12)에 설치된 가스 밸브(11)의 조작에 의하여 상기 반응 튜브(10) 내로 가스가 공급될

수 있다. 상기 반응 튜브(10)의 배기측에는 배기구(14)로부터의 가스 배출을 조절하기 위한 가스 밸브(32) 및 로타리 펌프(34)가 설치되어 있다.

상기 반응 튜브(10)의 외주에는 저항 발열체(24)가 설치되어 있다. 상기 저항 발열체(24)는 코일의 형태로 구성될 수 있다.

증착 대상의 기판(50)이 로딩되어 있는 석영 보트(4)는 상기 반응 튜브(10) 내에 재치(載置)된다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법을 설명한다. 본 실시예는 도 1에 도시한 저압 화학기상증착 장치를 사용하여 행한다.

먼저, 대면적 기판(50), 예를 들면 글라스 기판, 알루미늄 기판, 또는 실리콘 기판상에 촉매 금속막을 약 5 ~ 200 nm의 두께로 형성한다. 상기 촉매 금속막은 예를 들면 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있으며, 통상의 열 증착 방법 또는 스퍼터링 방법에 의하여 형성될 수 있다.

그 후, 상기 기판(50)상의 촉매 금속막을 식각 가스, 예를 들면 암모니아 가스 또는 수소 가스로 식각하여 상기 촉매 금속막으로부터 복수의 촉매 미립자를 형성한다.

상기 촉매 미립자를 형성하기 위하여, 상기 식각 가스를 저압에서 열분해시키는 방식을 이용할 수 있다. 보다 상세히 설명하면, 먼저 상기 촉매 금속막이 형성된 기판(50)을 석영 반응로 내에 집어 넣은 후, 상기 석영 반응로 내부 온도를 700 ~ 1100°C로 유지하고, 압력을 0.1 ~ 수 십 토르(Torr) 정도의 저압으로 유지시키면서 상기 석영 반응로 내에 암모니아 가스를 80 ~ 400 sccm의 양으로 10 ~ 30분 동안 공급함으로써 상기 촉매 금속막 표면을 식각하여 상기 기판(50)의 표면에 미세한 그레인으로 이루어지는 복수의 촉매 미립자를 형성한다.

다른 방법으로서, 플라즈마 방식을 이용하여 상기 촉매 금속막으로부터 복수의 촉매 미립자를 형성할 수도 있다. 즉, 플라즈마 반응 챔버 내에서, 온도를 350 ~ 600°C의 온도로 유지하면서 상기 촉매 금속막이 형성된 기판상에 암모니아 가스를 공급하고, 이로부터 발생하는 플라즈마를 이용하여 상기 촉매 금속막 표면을 식각하여 상기 기판(50)의 표면에 복수의 촉매 미립자를 형성하는 것도 가능하다.

그 후, 상면에 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판(50)을 석영 보트(4)에 올려 놓은 후, 상기 석영 보트(4)를 저압 화학기상증착 장치(100)의 반응 튜브(10) 안에 넣고, 상기 반응 튜브(10) 내의 온도를 500 ~ 1100°C로 유지하면서 상기 가스 입구(12)를 통하여 상기 반응 튜브(10) 내에 탄소 소스 가스를 공급한다. 이때, 상기 반응 튜브(10) 내의 압력은 0.1 ~ 수 십 토르로 유지한다.

상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소 소스 가스는 20 ~ 200 sccm의 유량으로 10 ~ 60 분 동안 공급된다.

그 결과, 상기 기판(50)상의 상기 촉매 미립자 위에 수직 방향으로 정렬된 탄소나노튜브(52)가 합성된다.

그 후, 상기 탄소나노튜브(52)의 합성 단계에 이어서 인시튜(in-situ)로 상기 탄소나노튜브(52)의 정제 단계를 거친다. 즉, 상기 반응 튜브(10) 내에서 상기 탄소나노튜브(52)의 끝 부분에 존재하는 촉매 금속 덩어리와 상기 탄소나노튜브(52)의 표면에 존재하는 탄소 파티클을 제거하기 위하여, 상기 반응 튜브(10) 내의 온도를 500 ~ 1000°C로 유지하면서 상기 반응 튜브(10) 내에 암모니아 가스, 수소 가스 또는 산소 가스를 80 ~ 400 sccm의 양으로 10 ~ 30 분 동안 공급한다. 그 결과, 상기 탄소나노튜브(52)의 끝 부분에 존재하는 촉매 금속 덩어리 및 상기 탄소나노튜브의 표면에 존재하는 탄소 파티클이 깨끗하게 제거되어 고순도의 탄소나노튜브(52)가 얻어진다.

본 명세서 및 첨부 도면에는 최적의 실시예들을 개시하였다. 여기에는 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것으로, 의미를 한정하거나 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용되는 것은 아니다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따른 저압 화학기상증착 방법에 의한 탄소나노튜브의 합성 방법에서는 저압 화학기상증착 장치 내에서 반응 튜브 내의 압력을 저압으로 유지하면서 복수의 촉매 미립자가 형성된 대면적 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하여 탄소나노튜브를 합성한다.

본 발명에 의하면, 기존의 전기 방전법 또는 레이저 증착법에 의한 합성 방법에 비하여 탄소나노튜브의 합성 수율이 훨씬 높고, 탄소나노튜브의 직경 및 길이를 조절하기가 용이하며, 고순도의 탄소나노튜브를 기판상에 수직으로 정렬시켜 합성하는 것이 가능하므로, 복잡한 정제 과정이 불필요

하다. 또한, 본 발명에 따른 합성 방법에서는 탄소나노튜브를 대면적 기판상에 합성하는 것이 가능하며, 다공질 물질이나 다공질 상태로 가공한 기판을 사용하는 종래의 방법에 비하여 기판 처리 과정이 매우 간단하다. 그리고, 열 화학 기상 증착 방법을 이용하는 종래의 탄소나노튜브의 합성 방법에서와 같이 상압에서 탄소나노튜브를 합성하지 않고, 저압에서 탄소나노튜브를 합성시키기 때문에, 반응 튜브 내에서 반응 가스의 유량 흐름을 일정하게 조절하는 것이 용이하다. 따라서, 대면적 기판상에서도 고품질의 탄소나노튜브를 균일하고 재현성 높게 합성하는 것이 가능하여, 탄소나노튜브의 대량 합성시 매우 효율적으로 이용될 수 있다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

기판상에 촉매 금속막을 형성하는 단계와,

상기 촉매 금속막을 식각 가스로 식각하여 복수의 촉매 미립자를 형성하는 단계와,

상기 복수의 촉매 미립자가 형성된 상기 기판상에 탄소 소스 가스를 공급하면서 저압 화학 기상 증착 방법에 의하여 상기 촉매 미립자 위에 탄소나노튜브를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판은 글라스, 알루미늄, 또는 실리콘으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 이트륨 또는 이들의 합금으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막은 5 ~ 200 nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 금속막의 식각 단계에서 상기 식각 가스는 암모니아 가스 또는 수소 가스로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 상기 식각 가스를 저압에서 열 분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 700 ~ 1100°C의 온도 및 0.1 ~ 수 토포르(Torr)의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 상기 식각 가스로부터 플라즈마를 발생시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 촉매 미립자 형성 단계는 350 ~ 600°C의 온도하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

##### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 500 ~ 1100°C의 온도하에서 행해지는 것을 특징

으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,상기 탄소나노튜브의 합성 단계는 0.1 ~ 수 십 토르의 압력하에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,상기 탄소나노튜브의 합성 단계에서는 상기 탄소 소스 가스로서 아세틸렌 가스, 메탄 가스, 프로판 가스 또는 에틸렌 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,상기 탄소나노튜브의 합성 단계와 인시튜(in-situ)로 상기 탄소나노튜브를 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,상기 정제 단계는 상기 탄소나노튜브에 암모니아 가스, 수소 가스 또는 산소 가스를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,상기 정제 단계는 500 ~1000°C의 온도에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

도면

도면1

